

Beim Titrieren von 0.1984 g Subst. wurden 13.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallösung verbraucht. Für das Chloratom kommen somit 6.8 ccm in Anrechnung.

Ber. akt. Cl 11.98. Gef. akt. Cl 12.13.

» Cl + J 54.96. » Cl + J 55.43.

5. Versuche zur Darstellung von *o*-Acetylchloraminotolyljodidchlorid, $(\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{NCl})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3.\text{JCl}_2$. Als Ausgangsmaterial für diese Versuche wurde *o*-Acetylchloraminojodtoluol verwendet. Normalerweise sollte dasselbe bei der Chlorierung in das Chloraminojodidchlorid übergehen. Es zeigte sich indessen bei den mannigfaltig angestellten Versuchen, daß die gelben Nadelchen, die nach der Einleitung von Chlor in die Chloroformlösungen auf Zusatz von Ligroin erhalten wurden, niemals in ihrem Gehalt an aktivem Chlor übereinstimmten. Die gefundenen analytischen Daten weisen darauf hin, daß während der Chlorierung ein Platzwechsel des Chlors der Chloraminogruppe vor sich gehen muß. Höchst wahrscheinlich entsteht aus dem Ausgangsmaterial ein *o*-Acetylamino-chlortolyljodidchlorid der Formel $(\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{NH})(\text{CH}_3).\text{C}_6\text{H}_3.\text{Cl}.\text{JCl}_2$.

6. Versuche zur Darstellung von Acetylchloraminophenyljodidchlorid, $(\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{NCl})\text{C}_6\text{H}_4.\text{JCl}_2$. Die diesbezüglichen Versuche wurden in ganz analoger Weise mit Acetylchloraminojodbenzol wie die unter 5 ausgeführt. Aber auch die in diesem Fall erhaltenen Produkte lieferten keine übereinstimmenden analytischen Daten. Es ist anzunehmen, daß das Acetylchloraminojodbenzol beim Chlorieren in Acetylaminochlorphenyljodidchlorid übergeht. Die Fortsetzung dieser Arbeit behalten wir uns vor.

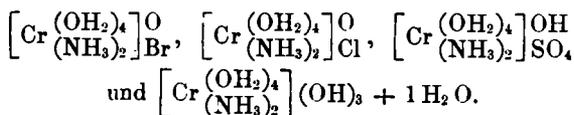
Freiburg i. B., den 3. Oktober 1907.

583. A. Werner und J. Dubsy: Über Dihydroxo-diaquodiammin-chromisalze, $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{X}$.

[Beitrag IV zur Theorie der Hydrolyse].

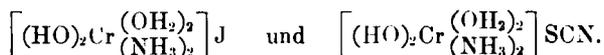
(Eingegangen am 2. Oktober 1907.)

Vor einigen Jahren haben A. Werner und J. Klien¹⁾ bei der Untersuchung der Tetraquo-diammin-chromisalze eine Anzahl basischer Verbindungen aufgefunden, die nach dem damaligen Zustande der Kenntnisse über basische Salze in folgender Weise formuliert werden mußten:

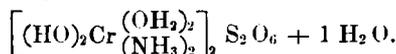


¹⁾ Diese Berichte 35, 277 [1902].

Nachdem durch die neueren Untersuchungen über die Hydroxometalliaksalze die Frage nach der Konstitution solcher basischen Salze eine wesentliche Klärung erfahren hat, war es sehr wahrscheinlich, daß die oben erwähnten Verbindungen zur Gruppe der Hydroxosalze gehören. Sie sind deshalb einer erneuten Untersuchung unterworfen worden, über deren Resultate wir im folgenden berichten. Als Ausgangsmaterial diente, wie bei der früheren Untersuchung, das sogenannte Salz von Reinecke: $\left[\text{Cr} \left(\begin{smallmatrix} \text{SCN} \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right)_4 \right] \text{K}$, dessen Oxydation zu Dibromo-diaquo-diammin-chromibromid, $\left[\text{Br}_2 \text{Cr} \left(\begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right)_2 \right] \text{Br}$, wesentlich verbessert werden konnte. Durch Einwirkung von Pyridin auf die wäßrige Lösung dieses Salzes wurde die früher als basisches Bromid beschriebene Verbindung erhalten, welche, wie die erneute Untersuchung gezeigt hat, ein Monohydrat des Dihydroxo-diaquo-diammin-chromibromids ist und dem somit folgende Formel zukommt: $\left[(\text{HO})_2 \text{Cr} \left(\begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right)_2 \right] \text{Br} + 1 \text{H}_2 \text{O}$. Beim vorsichtigen Trocknen bei 60° kann das überschüssige Wassermolekül entfernt werden; bei längerem Erhitzen verliert das Salz aber noch mehr Wasser, so daß aus dem Verhalten beim Trocknen kein stichhaltiger Grund für die Formel abgeleitet werden kann. Daß dieses überschüssige Wasser, welches im Chlorid ebenfalls in Erscheinung tritt, nicht zur Konstitution des komplexen Radikals gehört, ergibt sich jedoch daraus, daß die aus dem Bromid leicht darzustellenden Salze, Jodid und Rhodanat, kein überschüssiges Wasser enthalten. Sie entsprechen folgenden Formeln:



Das Dithionat enthält auf zwei komplexe Radikale nur ein Molekül Wasser; es entspricht folgender Zusammensetzung:

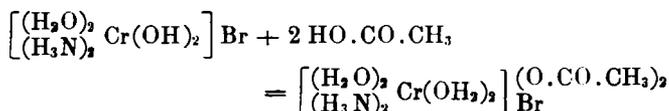


Ein Sulfat dieser Dihydroxoreihe darzustellen, war nicht möglich. Bei sämtlichen Versuchen wurde Hydroxo-triaquo-triammin-chromisulfat, $\left[(\text{H}_3 \text{N})_3 \text{Cr} \left(\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH}_2 \end{smallmatrix} \right)_3 \right] \text{SO}_4 + 1 \text{H}_2 \text{O}$, erhalten. Umgekehrt gelang es aber auch nicht, andere Salze dieser letzteren Reihe zu gewinnen, woraus klar hervorgeht, daß die negative Salzkomponente einen großen Einfluß auf die Beständigkeit der positiven, komplexen Radikale ausübt. Das Dihydroxo-diaquo-diammin-chromibromid ist in Wasser nicht ganz unlöslich. Übergießt man es mit einem großen Überschuß von Wasser, so geht es mit blasser, braunvioletter Farbe und kaum wahrnehmbarer, alkalischer Reaktion in Lösung. Versetzt

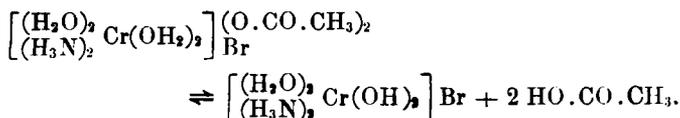
man diese Lösung sofort mit geeigneten Metallsalzen, so kann man aus derselben andere Salze der Reihe ausfällen. Mit Rhodankalium erhält man das Rhodanat, mit Natriumdithionat das Dithionat. Bromkalium fällt das unveränderte Bromid aus. Diese Fällungen gelingen jedoch nur mit frisch bereiteten Lösungen; Lösungen, die einige Zeit gestanden haben, geben amorphe Niederschläge, die von Zersetzungsprodukten herrühren.

Nachdem durch die mitgeteilten Versuche die Natur der untersuchten basischen Diamminchromsalze klargelegt ist, interessiert uns hauptsächlich die Frage, wie stark der basische Charakter der beiden an Chrom geketteten Hydroxylgruppen ausgebildet ist. Darüber orientiert in vorzüglicher Weise das Verhalten der Salze gegen Essigsäure.

Während das Dihydroxo-diaquo-diammin-chrombromid in Eisessig¹⁾ unlöslich ist und durch denselben nur sehr langsam verändert wird, löst es sich sehr leicht auf, wenn es mit Wasser und einem Tropfen Essigsäure überschichtet wird. Es entsteht eine leuchtend rote Lösung, die in der Farbe vollkommen derjenigen von mineral-sauren Tetraquo-diammin-chromsalzen entspricht. Daraus ist zu schließen, daß sich das Dihydroxobromid in der verdünnten Essigsäure in Form von Tetraquosalz auflöst:



Dieses Tetraquosalz muß sich aber in der Lösung, trotz des Überschusses an Essigsäure, im Gleichgewicht mit Dihydroxosalz befinden, denn setzt man zur Lösung Bromkalium zu, so fällt unverändertes Dihydroxo-diaquo-diammin-chrombromid aus, und zwar ist diese Fällung bei genügendem Bromkaliumzusatz eine fast vollständige. Wir müssen somit in der essigsäuren Lösung folgenden Gleichgewichtszustand annehmen:

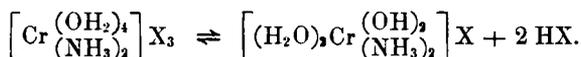


Die Fähigkeit der Hydroxyle des Dihydroxo-diaquo-diammin-chrombromids, Essigsäure zu binden, ist somit so schwach, daß selbst bei einem ziemlich großen Überschuß von Essigsäure noch ein Teil

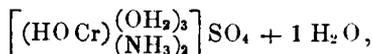
¹⁾ nicht in Essigsäure, wie früher irrtümlich angegeben wurde (diese Berichte 35, 287 [1902]).

des unveränderten Hydroxosalzes vorhanden ist, d. h. ein Teil des Tetraquosalzes zu Dihydroxosalz hydrolysiert ist. Löst man dagegen die Dihydroxosalze in der gerade ausreichenden Menge (2 Mol.) Mineral-säuren, z. B. Bromwasserstoffsäure, so wird aus der stark sauer rea-gierenden Lösung durch Kaliumbromid kein Dihydroxosalz mehr aus-gefällt.

Die Tetraquosalze stellen sich somit in bezug auf den Grad der Hydrolyse zwischen die früher von mir beschriebenen Hydroxo-aquo-diäthylendiaminkobaltisalze und die Hydroxo-aquo-dipyridin-diammin-kobaltisalze. Versetzt man die Lösung des Tetraquo-diammin-chrom-bromids mit etwas Pyridin, so scheidet sich sofort wieder Dihydroxo-bromid aus. In den Tetraquodiamminchromisalzen haben wir somit ein neues Beispiel, an dem klar zu erkennen ist, in welcher Weise sich bei den hydratisierten Metallsalzen der Vorgang der Hydrolyse abspielt. Es handelt sich in diesem wie in den früher beschriebenen Fällen um eine reversible Reaktion zwischen Hydroxosalzen und Aqusalzen:



Das Verhalten der essigsäuren Lösungen der Dihydroxosalze gegen Metallsalze ergibt eine vorteilhafte Methode zur Umwandlung der verschiedenen Salze der Dihydroxoreihe in einander. In der Tat haben wir auf diesem Wege das Bromid in Chlorid, Jodid und Rho-danat überführen können. Zu diesem Zwecke wird das Hydroxo-bromid in stark verdünnter Essigsäure aufgenommen und die gebil-dete Lösung mit Chlorrubidium, Jodkalium oder Rhodankalium ver-setzt, worauf sich die betreffenden Salze sehr bald in schön krystal-linischer Form ausscheiden. Auch das in Wasser vollkommen unlös-liche Hydroxo-triaquo-diammin-chromisulfat,



löst sich in verdünnter Essigsäure und Propionsäure leicht auf. Aus diesen Lösungen erhält man beim freiwilligen Eindunsten einen großen Teil des unlöslichen Hydroxosulfats zurück. Ein anderer Teil ver-wandelt sich in (leider nicht in krystallinischer Form erhaltene) violette Produkte, welche nach anderweitigen Beobachtungen als Acetato-resp. Propionatverbindungen anzusprechen sind.

Man hätte nun erwarten können, aus den essigsäure- resp. propionsäurehaltigen Lösungen des Hydroxosulfats durch Zusatz von fällenden Metallsalzen andere Salze der Monohydroxoreihe zu erhal-

ten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Beim Zusatz von Rhodankalium wurde Dihydroxorhodanat ausgefällt, und mit Brom- und Jodkalium wurden Bromid und Jodid erhalten. Es ist also auch in der essigsauren Lösung des Hydroxosulfats ein ähnliches Hydrolysgleichgewicht anzunehmen, wie in den entsprechenden Lösungen der Dihydroxosalze.

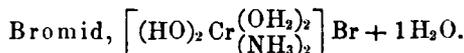
Mit Essigsäureanhydrid reagieren die Hydroxo-aquo-diammin-chromsalze nicht. Aus Ammoniumsalzen setzen dieselben kein Ammoniak in Freiheit.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

25 g Reineckesches Salz werden in 100 ccm lauwarmem Wasser gelöst und in die erkaltete Lösung, ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene Salz, langsam innerhalb 3 Stunden 210 g Brom zufließen gelassen. Am besten arbeitet man in einem größeren Erlenmeyer-Kolben. Zu Beginn der Operation ist die Einwirkung eine sehr heftige, und die zunächst rubinrot gefärbte Lösung nimmt bald eine hellviolette Farbe an. Die Temperatur soll nicht über 40° steigen, weil die Ausbeute dadurch herabgesetzt wird. Am Schluß der Oxydation ist die Lösung entweder violett oder durch Bromüberschuß braun gefärbt, und am Boden des Gefäßes hat sich ein brauner Niederschlag abgesetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch etwa 24 Stunden im Eisschrank stehen, wobei ein grünes, mit gelben Tafeln vermisches Salz ausfällt. Die abgeschiedenen Produkte werden abfiltriert und hierauf mit Alkohol verrieben, wobei das gelbe Salz in Lösung geht, während grünes Salz, vermischt mit Ammoniumbromid, als Rückstand verbleibt. Um das grüne Salz vom Ammoniumbromid zu befreien, wird es in möglichst wenig Wasser aufgelöst, vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und die entstandene Lösung unter Kühlung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure versetzt. Hierbei scheidet sich ein intensiv grünes Krystallpulver aus, welches abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Die Ausbeute an einmal umgefälltem Salz beträgt 21 g aus 100 g Reinecke-Salz. Das grüne Salz ist Dibrom-diaquo-diammin-chromibromid, $\left[\text{Br}_2 \text{Cr} \begin{matrix} (\text{OH}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{matrix} \right] \text{Br}$, aber noch nicht vollkommen rein. Um es analysenrein zu erhalten, muß man es zu wiederholten Malen umfällen, wodurch viel Material verloren geht. Für die Darstellung des Dihydroxo-diaquo-diammin-chrombromids eignet sich das einmal umgefällte Produkt, welches deshalb als Ausgangsmaterial verwendet wurde.

II. Über Dihydroxo-diaquo-diammin-chromisalze.



20 g einmal umgefälltes Dibromo-diaquo-diammin-chromibromid werden in 16 ccm Wasser gelöst und die Lösung tropfenweise mit Pyridin versetzt. Es tritt sofort Farbumschlag ein, und es scheidet sich ein hell lila gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird abgesaugt und mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 7 g. In lufttrocknem Zustande analysiert, ergab die Substanz folgende Resultate:

0.1644 g Sbst.: 0.0488 g Cr_2O_3 . — 0.1217 g Sbst.: 12.5 ccm N (19°, 711 mm). — 0.1956 g Sbst.: 0.1460 g AgBr.

$\text{CrN}_2\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br} + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 20.50, N 11.00, Br 31.50.

Gef. » 20.70, » 11.23, » 31.76.

Während 3 Stunden auf 60° erhitzt, verloren 0.4703 g Sbst.: 0.0360 g H_2O .

1 Mol. Ber. H_2O 7.09. Gef. H_2O 7.64.

Wird das entwässerte Salz während weiteren 10 Stunden auf 60° erhitzt, so verliert es noch 1 Molekül Wasser.

0.4703 g Sbst. verloren 0.0703 g H_2O .

2 Mol. Ber. H_2O 14.18. Gef. H_2O 14.80.

Gleichzeitig tritt jedoch eine geringe Zersetzung ein, wie aus folgenden Analysendaten zu ersehen ist:

0.112 g Sbst.: 0.0398 g Cr_2O_3 . — 0.1478 g Sbst.: 15.2 ccm N (20°, 728 mm). — 0.1114 g Sbst.: 0.1014 g AgBr.

$\begin{matrix} (\text{H}_2\text{O}) \\ (\text{HO})_2 \end{matrix} \text{Cr} \begin{matrix} \text{Br} \\ (\text{NH}_3)_2 \end{matrix}$. Ber. Cr 23.89, N 12.82, Br 36.68.

Gef. » 24.13, » 11.48, » 38.73.

In essigsäurehaltigem Wasser löst sich das Dihydroxobromid mit roter Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch Bromkalium wieder ausgefällt, wie folgender Versuch lehrt.

Dihydroxobromid wurde mit wenig Wasser verrieben und hierauf tropfenweise mit Essigsäure versetzt, bis sich alles mit roter Farbe aufgelöst hatte. Zu dieser Lösung wurde so lange festes Bromkalium hinzugegeben, bis die Ausscheidung eines hell lilafarbigem, krystallinischen Niederschlags erfolgte. Abfiltriert, mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, ergab dieses Produkt folgende Analysenwerte:

0.1021 g Sbst.: 0.0305 g Cr_2O_3 . — 0.1192 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 728 mm). — 0.1158 g Sbst.: 0.0854 g AgBr.

$\text{CrN}_2\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br} + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 20.50, N 11.00, Br 31.50.

Gef. » 20.46, » 11.05, » 31.39.

Durch Zusatz von Rubidiumchlorid, Jodkalium und Rhodankalium zur essigsäuren Bromidlösung erhält man die entsprechenden Dihy-

drososalze. Dagegen erzeugen Kaliumsulfat, Natriumnitrat und Natriumdithionat keine Niederschläge.

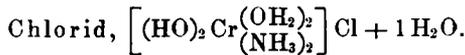
Wird das Hydroxobromid mit Essigsäureanhydrid verrieben, das Produkt abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und hierauf in viel Wasser aufgenommen und mit Rhodankalium gefällt, so entsteht ein kristallinischer Niederschlag, der aus Dihydroxorhodanat besteht.

0.1692 g Sbst.: 0.1243 g AgSCN. — 0.1285 g Sbst.: 0.0440 g Cr₂O₃.

CrCN₃H₁₂O₄S. Ber. Cr 24.35, S 14.98.

Gef. > 23.45, > 14.19.

Damit ist bewiesen, daß Essigsäureanhydrid keine Acetylierung der Hydroxylgruppen bewirkt.

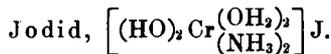


Dieses Chlorid ist früher¹⁾ aus Tetraquo-diammin-chromichlorid durch Einwirkung von Ammoniak erhalten worden. Sehr leicht läßt es sich durch Sättigen der essigsäuren Lösung des Dihydroxobromids mit Rubidiumchlorid darstellen. Hierbei scheidet es sich als hell lilafarbiger, kristallinischer Niederschlag aus, der, mit etwas Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, folgende Analysenwerte lieferte:

0.1122 g Sbst.: 0.0405 g Cr₂O₃. — 0.1080 g Sbst.: 13.4 ccm N (21°, 710 mm). — 0.1892 g Sbst.: 0.1320 g AgCl.

CrN₂H₁₂O₄Cl + 1H₂O. Ber. Cr 24.83, N 13.38, Cl 16.89.

Gef. > 24.72, > 13.45, > 17.25.

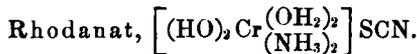


Das Jodid wurde durch Zusatz von Jodkalium zur essigsäuren Lösung des Bromids als hellrot-violetter, kristallinischer Niederschlag erhalten. Das Salz wurde abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

0.1310 g Sbst.: 0.0348 g Cr₂O₃. — 0.1122 g Sbst.: 10.1 ccm N (22°, 727 mm). — 0.1824 g Sbst.: 0.1514 g AgJ.

CrN₂H₁₂O₄J. Ber. Cr 18.35, N 9.90, J 44.85,

Gef. > 18.19, > 10.19, > 44.83.



Dieses Salz wurde durch Fällen der essigsäuren Bromidlösung mit Rhodankalium dargestellt. Nach dieser Methode wird es als rosafarbiger, amorpher Niederschlag erhalten, und die Fällung ist eine so vollständige, daß die ganze Lösung zu einem Brei erstarrt. Um das Salz rein zu erhalten, fällt man das so gewonnene Produkt noch einmal aus verdünnter essigsäurer Lösung mit Rhodankalium um, wobei es in kristallinischer Form erhalten wird. Das

¹⁾ Diese Berichte 35, 287 [1902].

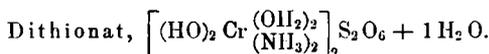
Rhodanat entsteht auch, wenn man die rein wäßrige Lösung des Bromids mit Rhodankalium versetzt, und wird auf diesem Wege sofort in krystallinischer Gestalt erhalten. Analysen I sind mit dem aus essigsaurer Lösung, Analysen II mit dem aus rein wäßriger Lösung dargestellten Rhodanat ausgeführt:

I. 0.1236 g Sbst.: 0.0434 g Cr₂O₃. — 0.1605 g Sbst.: 28.7 ccm N (20°, 716 mm). — 0.1417 g Sbst.: 0.1074 g AgSCN. — 1.1321 g Sbst.: 0.1008 g AgSCN. — II. 0.1144 g Sbst.: 0.0405 g Cr₂O₃. — 0.1406 g Sbst.: 0.1059 g AgSCN.

CrCN₃H₁₂O₄S. Ber. Cr 24.35, N 19.67, S 14.98.

I. Gef. » 24.04, » 19.63, » 14.64, 14.74.

II. » » 24.24, » — » 14.55.



Eine frisch bereitete wäßrige Lösung von basischem Bromid wird mit Natriumdithionat versetzt, der Niederschlag sofort abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

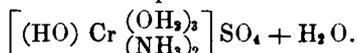
Das so gewonnene Dithionat stellt ein blaulilafarbiges, krystallinisches Pulver dar.

0.1085 g Sbst.: 0.338 g Cr₂O₃. — 0.1191 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 726 mm). — 0.1292 g Sbst.: 0.1205 g BaSO₄.

Cr₂N₄H₂₄O₁₄S₂ + 1H₂O. Ber. Cr 21.27, N 11.45, S 13.08.

Gef. » 21.33, » 11.55, » 12.80.

III. Über Hydroxo-triaquo-diammin-chromisulfat,



Das Salz wurde nach der von A. Werner und J. Klien¹⁾ mitgeteilten Vorschrift dargestellt. In verdünnter Essigsäure und Propionsäure ist es löslich, doch viel weniger als das Dihydroxobromid. Die rotgefärbte, essigsaurer Lösung gibt auf Zusatz von Rhodankalium einen krystallinischen, hellrosa gefärbten Niederschlag, der aus Dihydroxorhodanat besteht.

0.1269 g Sbst.: 0.0445 g Cr₂O₃. — 0.1125 g Sbst.: 0.0880 g AgSCN.

CrCN₃H₁₂O₄S. Ber. Cr 24.35, S 14.98.

Gef. » 24.01, » 15.10.

Bei langsamem Eindunsten der essigsaurer und der propionsaurer Lösungen des Hydroxosulfats bildet sich eine violette Masse, in der blaurote Nadeln eingebettet sind. Die erstere ist in Wasser leicht löslich, die letzteren sind darin unlöslich. Durch Waschen mit Wasser wurden die Nadeln isoliert; sie erwiesen sich bei der Analyse als unverändertes Hydroxosulfat.

¹⁾ Diese Berichte 35, 288 [1902].

0.1233 g Sbst.: 0.0342 g Cr_2O_3 . — 0.1141 g Sbst.: 10.4 ccm N (21°, 725 mm).

$\text{CrN}_2\text{H}_{13}\text{O}_8\text{S} + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 19.23, N 10.30.
Gef. » 19.00, » 10.03.

Die violette Lösung des in Wasser löslichen Anteils wird durch Jodkalium gefällt, der Niederschlag ist jedoch klebrig und zur Analyse ungeeignet.

Zürich, Universitätslaboratorium, September 1907.

584. A. Werner: Über Dihydroxo-tetrammin-platinverbindungen.

[Beitrag V zur Theorie der Hydrolyse.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1907.)

In der Mitteilung über die Ruthenium-ammoniakverbindungen ist nachgewiesen worden, daß in den Hydroxo-nitroso-tetrammin-ruthenesalzen, $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{ON} \end{array} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_2$, die Hydroxylgruppe zwar noch die Fähigkeit hat, Säurewasserstoff resp. Wasserstoffionen zu addieren, daß aber die so gebildeten Nitroso-aquo-tetrammin-ruthenesalze so unbeständig sind, daß sie durch Wasser sofort in Hydroxo-nitroso-tetrammin-ruthenesalze und freie Säure zerlegt, d. h. hydrolytisch gespalten werden. Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß die Eigenschaft, unter Addition von Säuren in Aquisalze überzugehen, bei den Dihydroxo-tetrammin-platesalzen kaum mehr in Erscheinung tritt.

Die Dihydroxo-tetrammin-platesalze sind von A. Cleve untersucht worden; im besonderen beschäftigt sich die letzte Mitteilung¹⁾ dieses Forschers über Platinammoniake eingehend mit diesen Verbindungen.

Das von Cleve gesammelte Beobachtungsmaterial war jedoch nicht ausreichend, um zu entscheiden, ob die nach verschiedenen Methoden dargestellten Dihydroxo-tetrammin-platesalze identisch oder stereoisomer sind, und ferner gab es nur unvollständigen Aufschluß über die Reaktionsverhältnisse der an Platin gebundenen Hydroxylgruppen. Um diese Fragen zu erledigen, habe ich einige nach verschiedenen Methoden dargestellte Salze der Reihe verglichen und auf ihr Verhalten untersucht.

¹⁾ O. Carlgren und P. T. Cleve: Über einige ammoniakalische Platinverbindungen, Ztschr. f. anorg. Chem. 1, 65 [1892].